

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2005-157259**

(43)Date of publication of application : **16.06.2005**

(51)Int.Cl. G03F 7/11
C08K 5/43
C08K 5/46
C08L101/12
H01L 21/027

(21)Application number : **2004-132080** (71)Applicant : **TOKYO OHKA KOGYO CO LTD**
(22)Date of filing : **27.04.2004** (72)Inventor : **WAKIYA KAZUMASA**
ISHIZUKA KEITA
ENDO KOTARO

(30)Priority

Priority number : **2003367756** Priority date : **28.10.2003** Priority country : **JP**

(54) RESIST UPPER LAYER FILM FORMING MATERIAL AND RESIST PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist upper layer film forming material which contains a fluoro-surfactant free of environmental problem and easy to be handled, and shows the same effect as a case using C8F17SO3H (PFOS).

SOLUTION: The resist upper layer film forming material comprises at least a selectively soluble resin component and a fluorocarbon compound. A fluorocarbon compound of the formula (1): $(C_nF_{2n+1}SO_2)_2NH$ (where m is an integer of 1-5) or the formula (2): $C_mF_{2m+1}COOH$ (where m is an integer of 10-15) or another specified fluorocarbon compound is preferably used as the above fluorocarbon compound.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-157259

(P2005-157259A)

(43) 公開日 平成17年6月16日(2005.6.16)

(51) Int.Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
G03F 7/11	G03F 7/11 501	2H025
C08K 5/43	C08K 5/43	4J002
C08K 5/46	C08K 5/46	5F046
C08L 101/12	C08L 101/12	
H01L 21/027	H01L 21/30 574	
審査請求 未請求 請求項の数 23 O L (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-132080 (P2004-132080)	(71) 出願人	000220239
(22) 出願日	平成16年4月27日 (2004.4.27)		東京応化工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2003-367756 (P2003-367756)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(32) 優先日	平成15年10月28日 (2003.10.28)	(74) 代理人	100089118
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 酒井 宏明
		(72) 発明者	脇屋 和正
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	石塚 啓太
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	遠藤 浩太郎
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 レジスト上層膜形成材料、およびこれを用いたレジストパターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 環境上問題がなく、取り扱いやすいフッ素系界面活性剤を含有し、 $C_8F_{17}SO_3H$ (PFOS) を用いたときと同等の効果を示すレジスト上層膜形成材料を提供する。

【解決手段】 レジスト上層膜形成材料を、少なくとも選択的可溶性樹脂成分と、炭化フッ素化合物とを含有させて構成する。前記炭化フッ素化合物としては、下記一般式(1)、(2)および特定の $(C_nF_{2n+1}SO_2)_2NH \cdots (1)$ (式中、 n は、1～5の整数である。) $C_mF_{2m+1}COOH \cdots (2)$ (式中、 m は、10～15の整数である。) 炭化フッ素化合物が好適に用いられる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

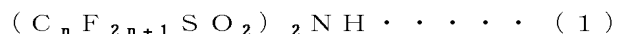
【請求項 1】

レジスト膜上に設けられる、少なくとも選択的可溶性樹脂成分と炭化フッ素化合物とを含有してなるレジスト上層膜形成材料。

【請求項 2】

前記炭化フッ素化合物が

下記一般式 (1)



(式中、n は、1～5 の整数である。)

で示される炭化フッ素化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のレジスト上層膜形成材料。 10

【請求項 3】

前記炭化フッ素化合物が

下記一般式 (2)



(式中、m は、10～15 の整数である。)

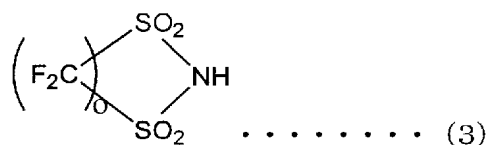
で示される炭化フッ素化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のレジスト上層膜形成材料。

【請求項 4】

前記炭化フッ素化合物が

下記一般式 (3)

【化 1】



(式中、o は、2～3 の整数である。)

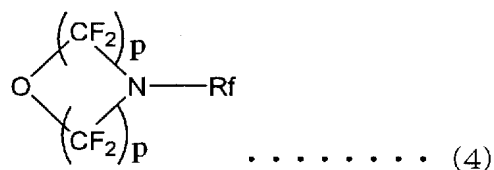
で示される炭化フッ素化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のレジスト上層膜形成材料。 30

【請求項 5】

前記炭化フッ素化合物が

下記一般式 (4)

【化 2】



(式中、p は、2～3 の整数であり、R f は 1 部もしくは全部がフッ素原子により置換されているアルキル基であり、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アミノ基により置換されていてもよい。)

で示される炭化フッ素化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のレジスト上層膜形成材料。

【請求項 6】

前記一般式 (1) で示される炭化フッ素化合物が下記化学式 (5)



で表される化合物、または下記化学式 (6)



10

20

30

40

50

で表される炭化フッ素化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載のレジスト上層膜形成材料。

【請求項 7】

前記一般式 (2) で示される炭化フッ素化合物が下記化学式 (7)

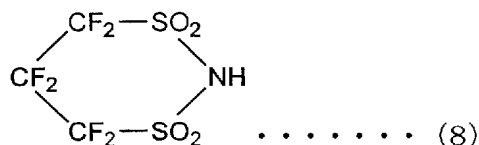


で表される炭化フッ素化合物であることを特徴とする請求項 3 に記載のレジスト上層膜形成材料。

【請求項 8】

前記一般式 (3) で示される炭化フッ素化合物が下記化学式 (8)

【化 3】



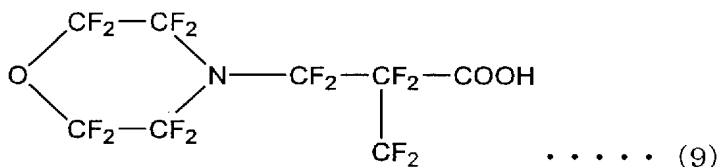
10

で表される炭化フッ素化合物であることを特徴とする請求項 4 に記載のレジスト上層膜形成材料。

【請求項 9】

前記一般式 (4) で示される炭化フッ素化合物が下記化学式 (9)

【化 4】



20

で表される炭化フッ素化合物であることを特徴とする請求項 5 に記載のレジスト上層膜形成材料。

【請求項 10】

前記選択的可溶性樹脂成分が水に選択的に可溶な水溶性樹脂成分であることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載のレジスト上層膜形成材料。 30

【請求項 11】

前記選択的可溶性樹脂成分がアルカリに選択的に可能なアルカリ可溶性樹脂成分であることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載のレジスト上層膜形成材料。

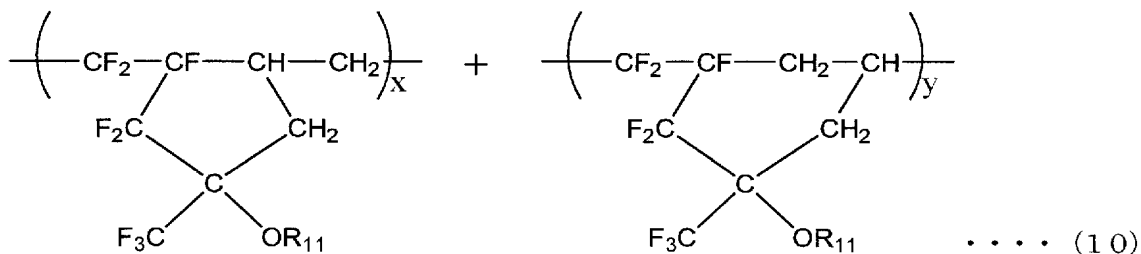
【請求項 12】

前記選択的可溶性樹脂成分が水およびアルカリに選択的に可溶な水およびアルカリ可溶性樹脂成分であることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載のレジスト上層膜形成材料。

【請求項 13】

前記アルカリ可溶性樹脂成分が下記一般式 (10)

【化 5】



40

(式中、 R_{11} は水素原子、炭素原子数 1 ~ 15 のアルキル基またはアルコキシ基であり、

50

x、y はそれぞれ 10～90 モル%である)

で表される樹脂成分であることを特徴とする請求項 11 に記載のレジスト上層膜形成材料。

【請求項 14】

さらに、含窒素化合物を含有することを特徴とする請求項 1 から 13 のいずれか 1 項に記載のレジスト上層膜形成材料。

【請求項 15】

前記含窒素化合物が、第 4 級アンモニウム水酸化物、及びアルカノールアミン化合物の中から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 14 に記載のレジスト上層膜形成材料。

10

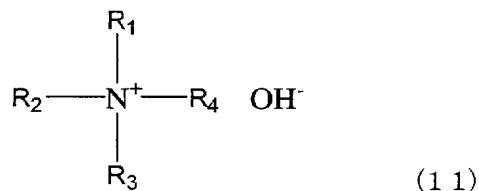
【請求項 16】

前記含窒素化合物が、アミノ酸誘導体から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 14 に記載のレジスト上層膜形成材料。

【請求項 17】

さらに、下記一般式 (11)

【化 6】



20

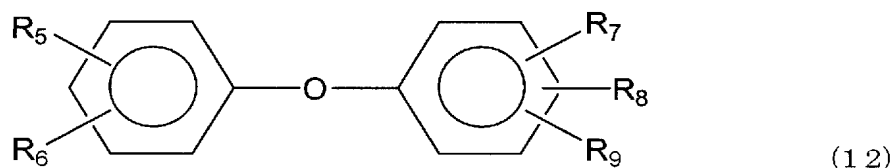
(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は少なくとも 1 つが炭素数 5～18 のアルキル基であり、残りがメチル基及び/又はエチル基である)

で表される界面活性剤の中から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1 から 16 のいずれか 1 項に記載のレジスト上層膜形成材料。

【請求項 18】

さらに、下記一般式 (12)

【化 7】



30

(式中、 R_5 、 R_6 は、少なくとも 1 つが炭素数 5～18 のアルキル基またはアルコキシ基で、残りが水素原子、炭素数 5～18 のアルキル基またはアルコキシ基であり； R_7 、 R_8 および R_9 は少なくとも 1 つがスルホン酸アンモニウム基またはスルホン酸置換アンモニウム基で、残りが水素原子、スルホン酸アンモニウム基またはスルホン酸置換アンモニウム基である)

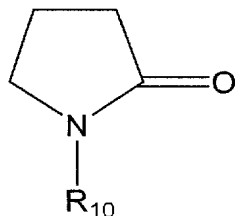
40

で表される陰イオン性界面活性剤の中から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1 から 16 のいずれか 1 項に記載のレジスト上層膜形成材料。

【請求項 19】

さらに、下記一般式 (13)

【化 8】



(13)

(式中、R₁₀は炭素数6～20のアルキル基を表す)

で表されるN-アルキル-2-ピロリドンを含むことを特徴とする請求項1から16のいずれか1項に記載のレジスト上層膜形成材料。

10

【請求項20】

レジスト上層膜が、露光光のレジスト膜内での多重干渉を低減させる反射防止膜であることを特徴とする請求項1から19のいずれか1項に記載のレジスト上層膜形成材料。

【請求項21】

レジスト上層膜が、液浸露光プロセスに供するレジスト膜上に設けられて該レジスト膜を液浸液体から保護するレジスト保護膜を形成するためのレジスト保護膜であることを特徴とする請求項1～19のいずれか1項に記載のレジスト上層膜形成材料。

【請求項22】

基板上にレジスト膜を形成し、

20

前記レジスト膜の上に、請求項1～21のいずれか1項に記載のレジスト上層膜形成材料を用いて反射防止膜を形成し、

前記反射防止膜を介して前記レジスト膜に選択的に光を照射し、必要に応じて加熱処理を行い、

前記照射後のレジスト膜を現像処理する前、または同時に前記反射防止膜を除去し、レジストパターンを得ることを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項23】

基板上にレジスト膜を形成し、

前記レジスト膜の上に、請求項1から21のいずれかに記載のレジスト上層膜形成材料を用いて、保護膜を形成し、

30

前記レジスト膜と前記保護膜とが積層された前記基板の少なくとも前記保護膜上に直接所定厚みの前記液浸露光用液体を配置し、

前記液浸露光用液体および前記保護膜を介して前記レジスト膜に選択的に光を照射し、必要に応じて加熱処理を行い、

アルカリ現像液を用いて前記保護膜と前記レジスト膜とを洗浄することにより前記保護膜を除去すると同時に、前記レジスト膜を現像し、レジストパターンを得ることを含むレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、レジスト膜上に設けられる、少なくとも選択的可溶性樹脂成分と炭化フッ素化合物とを含むレジスト上層膜に関するものである。本発明でいうレジスト上層膜には、少なくとも反射防止膜と液浸露光用のレジスト保護膜とが含まれる。

前記反射防止膜は、ホトリソグラフィ技術により、パターン形成を行なう際に、ホトレジスト膜内での光の多重干渉を低減させてレジストパターンの寸法精度を低下させない反射防止膜である。

前記液浸露光用のレジスト保護膜は、液浸露光（Liquid Immersion Lithography）プロセスに、中でも、リソグラフィ露光光がレジスト膜に到達する経路の少なくとも前記レジスト膜上に空気より屈折率が高くかつ前記レジスト膜よりも屈折率が低い所定厚さの液体を介在させた状態で前記レジスト膜を露光することによってレジストパターンの解像度

50

を向上させる構成の液浸露光プロセスに用いて好適なレジスト保護膜である。

【背景技術】

【0002】

まず、上層膜として反射防止膜について背景技術を考察してみる。

周知のように、半導体基板は、シリコンウェーハなどの基板上に誘電体層（絶縁体層）が少なくとも積層されてなるもので、この半導体基板の前記誘電体層中にパターンニングされた導体層（配線層）が形成されることによって、半導体配線構造が構成される。

【0003】

配線層の形成は、以下のようにして行なわれる。まず、前記誘電体層の上に導体層を均一に形成し、この導体層の上にホトレジストを形成し、このホトレジストにパターン光を照射（露光）し現像することによりレジストパターンを形成する。次に、このレジストパターンをマスクとして、エッチング処理により前記導体層をパターンニングして配線層を形成し、この上にさらに誘電体層を積層することによって、誘電体層中に配線層を構成する。

10

【0004】

この配線層を形成する工程において、ホトレジスト層を露光してパターンニングするときに、多重干渉による定在波効果という問題が生ずることが従来から知られている。すなわち、露光光がレジスト層を透過し、その透過光が下層表面で反射し、更にその反射光の一部がレジスト上面で反射するという現象がレジスト層内で繰り返される。

【0005】

この光の多重干渉は、基板上に形成されたホトレジスト膜に入射した単波長の照射光が基板からの反射光と干渉し、ホトレジスト膜の厚さ方向で吸収される光エネルギー量が異なることに起因して発生するもので、ホトレジスト膜厚のバラツキが現像後に得られるレジストパターン寸法幅に影響を与え、結果としてレジストパターン寸法精度を低下させることとなる。

20

【0006】

このレジストパターン寸法精度の低下は、特に段差を有する基板上に微細なパターンを形成する場合、ホトレジスト膜厚が段差の凹凸部において必然的に異なることから大きな問題となる。そのため上記の干渉作用をなくし、段差を有する基板上に形成する微細パターンにおいてもパターン寸法精度を低下させない技術の開発が望まれている。

30

【0007】

そこで、従来から半導体基板上にホトレジスト層を形成する前に、露光光を吸収する特性を持つ材料を含有した樹脂組成物を基板上に塗布して下層膜（反射防止膜）を形成し、この下層膜の上にホトレジスト層を形成する方法（例えば、特許文献1など）や、基板上に設けられたホトレジスト層上に反射防止膜としてポリシロキサン、ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂膜を形成する方法が採用されている（例えば、特許文献2および3など）。

【0008】

次に、上層膜として液浸露光用レジスト保護膜について背景技術を考察してみる。

現在では、リソグラフィ法により、例えば、最先端の領域では、線幅が90nm程度の微細なレジストパターンを形成することが可能となっているが、今後はさらに微細なパターン形成が要求される。

40

【0009】

このような90nmより微細なパターン形成を達成させるためには、露光装置とそれに対応するレジストの開発が第1のポイントとなる。露光装置においては、F₂エキシマレーザー、EUV（極端紫外光）、電子線、X線、軟X線等の光源波長の短波長化やレンズの開口数（NA）の増大等が開発ポイントとしては一般的である。

【0010】

しかしながら、光源波長の短波長化は高額な新たな露光装置が必要となるし、また、高NA化では、解像度と焦点深度幅がトレードオフの関係にあるため、解像度を上げてモ焦

50

点深度幅が低下するという問題がある。

【0011】

最近、このような問題を解決可能とするリソグラフィー技術として、液浸露光（リキッドイマージョンリソグラフィー）法という方法が報告されている（例えば、非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3）。この方法は、露光時に、レンズと基板上のレジスト膜との間の少なくとも前記レジスト膜上に所定厚さの純水またはフッ素系不活性液体等の液状屈折率媒体（屈折率液体、浸漬液）を介在させるというものである。この方法では、従来は空気や窒素等の不活性ガスであった露光光路空間を屈折率（ n ）のより大きい液体、例えば純水等で置換することにより、同じ露光波長の光源を用いてもより短波長の光源を用いた場合や高NAレンズを用いた場合と同様に、高解像性が達成されると同時に焦点深度幅の低下もない。

10

【0012】

このような液浸露光を用いれば、現存の装置に実装されているレンズを用いて、低コストで、より高解像性に優れ、かつ焦点深度にも優れるレジストパターンの形成を実現できるため、大変注目されている。

【0013】

しかしながら、上述のような液浸露光プロセスにおいては、露光時にレジスト膜が直接に屈折率液体（浸漬液）に接触するので、レジスト膜は液体による侵襲を受けることになる。したがって、従来使用されてきたレジスト組成物をそのまま適用可能か否かを検証する必要がある。

20

【0014】

現在慣用のレジスト組成物は、露光光に対する透明性を有することという最重要必須特性から可能な樹脂が既に広範に検討されて確立された組成物である。本発明者等は、このような現在提案されているレジスト組成物のうち、そのままの組成で、あるいは組成を若干調整をすることによって、液浸露光に適する特性を持つレジスト組成物が得られないかを実験検討した。その結果、実用上、期待のできるレジスト組成物が存在することが判明したが、液浸露光を行った場合、空気層を介した露光に比べて、幾分品質および良品収率が落ちることも確認されている。また、液浸露光に耐性のあるレジスト組成物が存在する一方、液浸露光では、液による変質が生じて十分なパターン解像性が得られないレジスト組成物でも、通常の空気層を介した露光によるリソグラフィーでは微細かつ高い解像性を示すものが多く存在することも確認された。このようなレジスト組成物は、多くの開発資源を費やして確立された組成物であり、露光光に対する透明性、現像性、保存安定性等の様々なレジスト特性に優れた組成物であり、かかるレジスト組成物には浸漬液に対する耐性のみが劣るというものが、多数存在する。

30

【0015】

なお、前述の従来のレジスト膜の液浸露光適性は、次のような液浸露光方法に対する分析を踏まえて、評価したものである。

【0016】

すなわち、液浸露光によるレジストパターン形成性能を評価するには、（i）液浸露光法による光学系の性能、（ii）浸漬液に対するレジスト膜からの影響、（iii）浸漬液によるレジスト膜の変質、の3点が確認できれば、必要十分であると、判断される。

40

【0017】

（i）の光学系の性能については、例えば、表面耐水性の写真用の感光板を水中に沈めて、その表面にパターン光を照射する場合を想定すれば明らかなように、水面と、水と感光板表面との界面とにおいて反射等の光伝搬損失がなければ、後は問題が生じないことは、原理上、疑いがない。この場合の光伝搬損失は、露光光の入射角度の適正化により容易に解決できる。したがって、露光対象であるものがレジスト膜であろうと、写真用の感光版であろうと、あるいは結像スクリーンであろうと、それらが浸漬液に対して不活性であるならば、すなわち、浸漬液から影響も受けず、浸漬液に影響も与えないものであるならば、光学系の性能には、なんら変化は生じないと考え得る。したがって、この点について

50

は、新たに確認実験するには及ばない。

【0018】

(ii) の浸漬液に対するレジスト膜からの影響は、具体的には、レジスト膜の成分が液中に溶解し、液の屈折率を変化させることである。液の屈折率が変化すれば、パターン露光の光学的解像性は、変化を受けるのは、実験するまでもなく、理論から確実である。この点については、単に、レジスト膜を液に浸漬した場合、成分が溶解して、浸漬液の組成が変化していること、もしくは屈折率が変化していることを確認できれば、十分であり、実際にパターン光を照射し、現像して解像度を確認するまでもない。

【0019】

これと逆に、液中のレジスト膜にパターン光を照射し、現像して解像性を確認した場合には、解像性の良否は確認可能でも、浸漬液の変質による解像性への影響なのか、レジスト材の変質による解像性の影響なのか、あるいは両方なのかが、区別できなくなる。

【0020】

(iii) の浸漬液によるレジスト膜の変質によって解像性が劣化する点については、「露光後に浸漬液のシャワーをレジスト膜にかける処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターンの解像性を検査する」という評価試験で十分である。しかも、この評価方法では、レジスト膜に液体を直に振りかけることになり、液浸条件としては、より過酷となる。かかる点についても、完全浸漬状態で露光を行う試験の場合には、浸漬液の変質による影響なのか、レジスト組成物の浸漬液による変質が原因なのか、あるいは双方の影響により、解像性が変化したのかが判然としない。

【0021】

前記現象(ii)と(iii)とは、表裏一体の現象であり、レジスト膜の液による変質程度を確認することによって、把握できる。

【0022】

このような分析に基づき、前述の現在提案されているレジスト膜の液浸露光適性を、「露光後に浸漬液のシャワーをレジスト膜にかける処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターンの解像性を検査する」という評価試験により、確認した。なお、露光のパターン光をプリズムによる干渉光をもって代用させて、試料を液浸状態に置き、露光させる構成の「2光束干渉露光法」を用いて、実際の製造工程をシミュレートした評価も可能である。

【0023】

上述のように、液浸露光に適するレジスト膜を新たに製造するには、多くの開発資源を必要とすることが確実である反面、現在提案されているレジスト組成物のうちには、そのままの組成で、あるいは組成に若干の調整をすることによって、品質上幾分かの劣化は生じるものの、液浸露光に適する特性を持つレジスト組成物が存在すること、その一方で、液浸露光では、浸漬液による変質が生じて十分なパターン解像性が得られないレジスト膜でも、通常の空気層を介した露光によるリソグラフィーでは微細かつ高い解像性を示すものが多く存在することも確認された。

【0024】

そこで、前記多くの開発資源を費やして確立した従来のレジスト組成物から得られるレジスト膜を液浸露光にも準用可能とするためには、従来のレジスト膜の表面に上層膜として液浸用液体に耐性の高い保護膜を形成することができれば、液浸露光中のレジスト膜の変質および使用液体の変質を同時に防止し、液浸露光を用いた高解像性レジストパターンの形成が可能となる。

【0025】

【特許文献1】米国特許第4,910,122号明細書

【特許文献2】特公平4-55323号公報

【特許文献3】特開平3-222409号公報

【非特許文献1】Journal of Vacuum Science & Technology B (ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー) (J. Vac.

10

20

30

40

50

Sci. Technol. B) ((発行国) アメリカ)、1999年、第17巻、6号、3306-3309頁

【非特許文献2】Journal of Vacuum Science & Technology B (ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー) (J. Vac. Sci. Technol. B) ((発行国) アメリカ)、2001年、第19巻、6号、2353-2356頁

【非特許文献3】Proceedings of SPIE Vol. 4691 (プロシーディングスオブエスピーアイ) ((発行国) アメリカ) 2002年、第4691巻、459-465頁

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0026】

しかしながら、レジスト上層膜である反射防止膜において、前者の従来技術の反射防止膜を基板上に形成する方法は、露光光と同一波長の光を使ってマスク合わせを行う場合、反射防止膜によってマスク合わせ検出信号が弱くなり、マスク合わせが困難となるという欠点がある。また、レジストパターンを反射防止膜へ精度よくパターン転写する必要があり、転写後は基板に影響を与えずに反射防止膜をエッチング等により除去しなければならない。そのため、作業工程数が増加し、必ずしもすべての基板加工に適用できるものではない。

【0027】

20

一方、後者の基板上に設けられたホトレジスト層上に反射防止膜を設ける方法は、複雑な工程を必要とせず、実用的である。

【0028】

しかしながら、後者の基板上に設けられたホトレジスト層上に反射防止膜を設ける方法においては、現在反射防止膜の形成材料に、フッ素系界面活性剤として $C_8F_{17}SO_3H$ (PFOS) が用いられている。この物質は、日本国内では指定化学物質となっており、また、米国の生態影響関連規則である重要新規利用規則 (SNUR) の対象ともなっているため、取り扱いに大きな問題がある。具体的には、SNUR規制に該当する物質は、健康若しくは環境を損なう不当なリスクをもたらすおそれがあるため、作業場での保護具の着用、有害性についての従業員への周知、教育、訓練等を行なうことが必要とされ、さらに廃棄処分についても規制がある。そこで、 $C_8F_{17}SO_3H$ (PFOS) に代わり、環境上問題がなく、取り扱いやすいフッ素系界面活性剤を含有し、 $C_8F_{17}SO_3H$ (PFOS) を用いたときと同等の効果を示す反射防止膜の形成材料が求められている。

30

【0029】

一方のレジスト上層膜であるレジスト保護膜では、既存のあらゆるレジスト膜を液浸露光に供し得る保護膜が期待されており、その形成材料の提供が希求されている。

【課題を解決するための手段】

【0030】

本発明者らは、上記反射防止膜と液浸露光用のレジスト保護膜とをレジスト上層膜として同時に考察したところ、それぞれの課題を解決するための実験、検討には、大部分が共通しており、一方のレジスト上層膜において確立した材料は、同時に他方のレジスト上層膜にても適用が可能であるとの認識を得るに至った。そこで、 $C_8F_{17}SO_3H$ (PFOS) に代わるフッ素化合物について鋭意研究を進めたところ、本発明者等が特定するに至った所定の炭化フッ素化合物は、重要新規利用規則 (SNUR) の対象となっていないこと、及びこの炭化フッ素化合物を含有させて反射防止膜を形成すれば $C_8F_{17}SO_3H$ (PFOS) を含有させた場合と同等の膜特性を有することを見いだした。

40

【0031】

それら炭化フッ素化合物としては、まず、下記一般式 (1)

$(C_nF_{2n+1}SO_2)_2NH \cdots (1)$

(式中、nは、1～5の整数である。)

50

で表される化合物が前記条件を満たすことが判明した。

【 0 0 3 2 】

さらに、下記一般式 (2)



(式中、m は 1 0 ～ 1 5 の整数である。)

で表される化合物も、良好な特性を有していた。

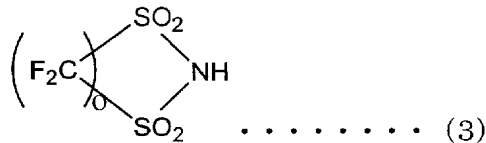
【 0 0 3 3 】

さらにまた、下記一般式 (3)

【 0 0 3 4 】

【 化 1 】

10



(式中、o は 2 又は 3 の整数である。)

で表される化合物も、良好な特性を有していた。

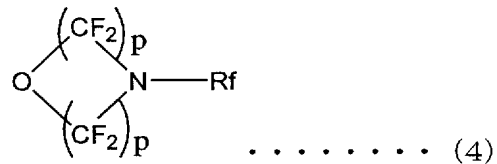
【 0 0 3 5 】

また、下記一般式 (4)

【 0 0 3 6 】

【 化 2 】

20



(式中、p は、2 ～ 3 であり、R f は 1 部もしくは全部がフッ素原子により置換されているアルキル基であり、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アミノ基により置換されていてもよい。)

30

で表される化合物も、良好な特性を有していることが判明した。

【 0 0 3 7 】

そして、これら特定の炭化フッ素化合物を従来の界面活性剤 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{H}$ (P F O S) の替わりに添加して構成した反射防止膜材料は、レジスト上層膜の一種である反射防止膜のみでなく、先に説明した他のレジスト上層膜である液浸露光用のレジスト保護膜に適用した場合にも、後述の実施例において示すように、液浸露光工程において優れたレジスト膜保護性能を発揮することが確かめられた。

【 0 0 3 8 】

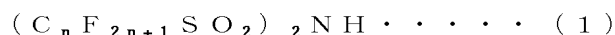
本発明はかかる知見に基づいてなされたもので、本発明のレジスト上層膜形成材料は、レジスト膜上に設けられる、少なくとも選択的可溶性樹脂成分と炭化フッ素化合物とを含有してなるレジスト上層膜形成材料であることを特徴とする。

40

【 0 0 3 9 】

前記炭化フッ素化合物としては、

下記一般式 (1)



(式中、n は、1 ～ 5 の整数である。)

で示される炭化フッ素化合物と、

下記一般式 (2)



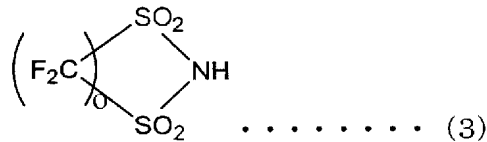
(式中、m は、1 0 ～ 1 5 の整数である。)

50

で示される炭化フッ素化合物と、
下記一般式 (3)

【0040】

【化3】

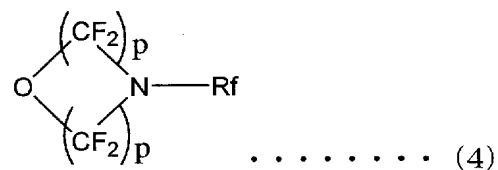


(式中、o は、2～3の整数である。)

で示される炭化フッ素化合物と、
下記一般式 (4)

【0041】

【化4】



(式中、p は、2～3の整数であり、R f は1部もしくは全部がフッ素原子により置換されているアルキル基であり、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アミノ基により置換されていてもよい。)

で示される炭化フッ素化合物とが、好適である。

【0042】

また、本発明のレジストパターン形成方法は、基板上にレジスト膜を形成し、

前記レジスト膜の上に、前記レジスト上層膜形成材料を用いて反射防止膜を形成し、前記反射防止膜を介して前記レジスト膜に選択的に光を照射し、必要に応じて加熱処理を行い、前記照射後のレジスト膜を現像処理する前、または同時に前記反射防止膜を除去し、レジストパターンを得ることを特徴とする。

【0043】

さらに、本発明の他のレジストパターン形成方法は、レジスト膜の上に、前記レジスト上層膜形成材料を用いて、保護膜を形成し、前記レジスト膜と前記保護膜とが積層された前記基板の少なくとも前記保護膜上に直接所定厚みの前記液浸露光用液体を配置し、前記液浸露光用液体および前記保護膜を介して前記レジスト膜に選択的に光を照射し、必要に応じて加熱処理を行い、アルカリ現像液を用いて前記保護膜と前記レジスト膜とを洗浄することにより前記保護膜を除去すると同時に、前記レジスト膜を現像し、レジストパターンを得ることを特徴とする。

【発明の効果】

【0044】

本発明のレジスト上層膜形成材料を反射防止膜形成に用いれば、レジストパターンの寸法精度を低下させず微細なパターン形成を可能とする反射防止膜形成材料および反射防止膜を提供することができる。また、S N U R規制に該当しない炭化フッ素化合物を含有するため、環境上問題がなく、取り扱いやすい反射防止膜形成材料を提供することができる。

また、本発明のレジスト上層膜形成材料を液浸露光用レジスト保護膜に用いれば、次のような効果を得ることができる。すなわち、本発明にかかるレジスト上層膜形成材料は、露光光に透明であり、しかもレジスト膜との間でミキシングを生じないので、保護膜をレジスト膜の上に直接形成することができ、パターン露光を阻害することない。そして、本発明のレジスト上層膜形成材料は、選択的可溶性樹脂成分を有するので、中でもアルカリ

10

20

30

40

50

可溶性樹脂成分を用いた場合、「液浸露光の光学的要求、取り扱いの容易性、および環境汚染性がないことから液浸露光用浸漬液の最有力視されている水（純水あるいは脱イオン水）」を実際に液浸露光用浸漬液として使用することを可能にする。換言すれば、扱い容易で、屈折率特性も良好で、環境汚染性のない水を液浸露光用の浸漬液として用いても、様々な組成のレジスト膜を液浸露光プロセスに供している間、十分に保護し、良好な特性のレジストパターンを得ることを可能にする。また、前記液浸露光用浸漬液として、157 nmの露光波長を用いた場合は、露光光の吸収という面からフッ素系媒体が有力視されており、このようなフッ素系溶剤を用いた場合であっても、レジスト膜を液浸露光プロセスに供している間、十分に保護し、良好な特性のレジストパターンを得ることを可能とする。さらに、本発明にかかるレジスト上層膜形成材料は、選択的可溶性を有するので、特にアルカリ可溶性樹脂成分を用いた場合、露光が完了し、現像処理を行う段階になっても、形成した保護膜を現像処理前にレジスト膜から除去する必要がない。すなわち、この場合、本発明のレジスト上層膜形成材料を用いて得られた保護膜は、アルカリに可溶であるので、露光後の現像工程前に保護膜除去工程を設ける必要がなく、レジスト膜のアルカリ現像液による現像処理を保護膜を残したまま行なうことができ、それによって、保護膜の除去とレジスト膜の現像とが同時に実現できる。したがって、本発明の保護膜形成用材料を用いて行うパターン形成方法は、パターン特性の良好なレジスト膜の形成を、環境汚染性が極めて低く、かつ工程数を低減して効率的に行うことができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0045】

20

以下に、本発明の実施形態について説明する。

本発明のレジスト上層膜形成材料は、レジスト膜上に設けられる、少なくとも選択的可溶性樹脂成分と炭化フッ素化合物とを含有してなることを特徴とする。

【0046】

前記炭化フッ素化合物としては、前記一般式（1）で示される炭化フッ素化合物と、前記一般式（2）で示される炭化フッ素化合物と、前記一般式（3）で示される炭化フッ素化合物と、前記一般式（4）で示される炭化フッ素化合物とが、好適である。

【0047】

前記一般式（1）で示される炭化フッ素化合物としては、具体的には、下記化学式（5）

30



で表される化合物、または下記化学式（6）



で表される炭化フッ素化合物が好適である。

【0048】

また、前記一般式（2）で示される炭化フッ素化合物としては、具体的には、下記化学式（7）



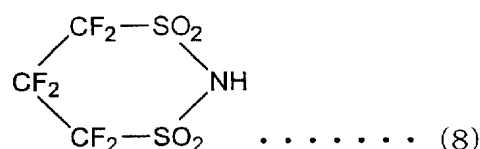
で表される炭化フッ素化合物が好適である。

【0049】

40

また、前記一般式（3）で示される炭化フッ素化合物としては、具体的には、下記化学式（8）

【化5】



で表される炭化フッ素化合物が好適である。

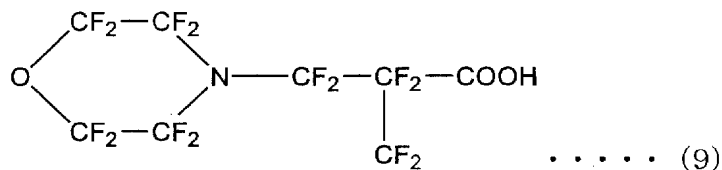
【0050】

50

前記一般式（４）で示される炭化フッ素化合物としては、具体的には、下記化学式（９）

【００５１】

【化６】



10

で表される炭化フッ素化合物が好適である。

【００５２】

本発明のレジスト上層膜形成材料に用いられる選択的可溶性樹脂成分は、照射光に対して透過性を有するものであって、選択的に水に可溶な水溶性樹脂成分、および／または選択的にアルカリに可溶なアルカリ可溶性樹脂成分であれば、どのようなものを用いてもよく、特に限定されないが、例えば、**i)** スピン塗布法など慣用的な塗布手段により均一な塗膜を形成することができること、**ii)** ホトレジスト膜上に塗膜しても、ホトレジスト膜との間に変質層を形成しないこと、**iii)** 活性光線を十分に透過することができること、**iv)** 吸収係数の小さい透明性の高い被膜を形成できること等の特性を有するものを用いるのが好ましい。

20

【００５３】

このような水溶性樹脂成分としては、例えばヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテートヘキサヒドロフタレート、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース系重合体；ポリアクリルアミド、**N**，**N**－ジメチルアクリルアミド、**N**，**N**－ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、**N**，**N**－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、**N**－メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、**N**，**N**－ジメチルアミノエチルメタクリレート、**N**，**N**－ジエチルアミノエチルメタクリレート、**N**，**N**－ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルホリン、アクリル酸等を単量体とするアクリル酸系重合体；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等のビニル系重合体；ビニルピロリドン／アクリル酸のコポリマー；アクリルアミド／ジアセトンアクリルアミドのコポリマー；等を挙げることができる。これらの中でも、アクリル酸系重合体やポリビニルピロリドン等が好適である。これら水溶性膜形成成分は単独で用いてもよく、あるいは２種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【００５４】

前記アルカリ可溶性樹脂成分としては、水酸基とフッ素原子を有するジエン化合物の環化重合により形成される。該ジエン化合物としては、透明性、耐ドライエッチング性に優れる５員環や６員環を有する重合体を形成しやすいヘプタジエンが好ましく、さらには、**1, 1, 2, 3, 3**－ペンタフルオロ－**4**－トリフルオロメチル－**4**－ヒドロキシ－**1, 6**－ヘプタジエン（ $\text{CF}_2 = \text{CF} \text{CF}_2 \text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ ）の環化重合により形成される重合体が工業上最も好ましい。

40

【００５５】

前記重合体として好適なものは、後述の一般式（１０）で表される樹脂成分である。このような樹脂成分は、公知の方法によって、合成できる。また、該樹脂成分の樹脂のGPCによるポリスチレン換算質量平均分子量は、特に限定するものではないが**5000**～**80000**、さらに好ましくは**8000**～**50000**とされる。

【００５６】

50

前記フッ素ポリマーを溶解する溶剤としては、レジスト膜と相溶性を有さず、前記フッ素ポリマーを溶解し得る溶剤であればいずれも使用可能である。このような溶剤としてはアルコール系溶剤、パラフィン系溶剤、フッ素系溶剤等が挙げられる。アルコール系溶剤としては、イソプロピルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-プロパノール、4-メチル-2-ペンタノール等の慣用のアルコール系溶剤が使用可能であり、特に2-メチル-1-プロパノール、4-メチル-2-ペンタノールが好適である。パラフィン系溶剤としてはn-ヘプタン、フッ素系溶剤としてはパーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフランが使用可能であることが確認されている。中でも、現像時のアルカリ溶解性の観点からアルコール系溶剤が好ましい。

【0057】

10

本発明の上記レジスト上層膜形成材料は、選択的可溶性樹脂成分の含有量は0.5～10.0重量%であるのが好まし炭化フッ素化合物の中から選ばれる少なくとも1種の含有量は、1.0～15.0重量%であるのが好ましい。

【0058】

本発明の上記レジスト上層膜形成材料は、さらに含窒素化合物を含有してもよい。好適な含窒素化合物として、例えば第4級アンモニウム水酸化物、アルカノールアミン化合物、アミノ酸誘導体などが挙げられる。

【0059】

第4級アンモニウム水酸化物としては、テトラメチルアンモニウム水酸化物、テトラエチルアンモニウム水酸化物、テトラプロピルアンモニウム水酸化物、テトラブチルアンモニウム水酸化物、メチルトリプロピルアンモニウム水酸化物、メチルトリブチルアンモニウム水酸化物、コリン等が挙げられる。

20

【0060】

アルカノールアミン系化合物としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等が挙げられる。

【0061】

30

アミノ酸誘導体としては、例えばグリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、プロリン、フェニルアラニン、トリプトファン、メチオニン、セリン、トレオニン、システイン、チロシン、アスパラギン、グルタミン、アスパラギン酸、グルタミン酸、リシン、アルギニン、ヒスチジン、4-ヒドロキシプロリン、デスモシン、γ-アミノブチル酸、β-シアノアラニンなどが挙げられる。

【0062】

本発明のレジスト上層膜形成材料において、選択的可溶性樹脂成分の中でも、水溶性樹脂成分は通常水溶液の形で使用されるが、イソプロピルアルコール、トリフルオロアルコール等のアルコール系有機溶剤を含有させると上記一般式(1)～(4)で表されるフッ素系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種の溶解性が向上し、塗膜の均一性が改善されるので、必要に応じアルコール系有機溶剤を添加してもよい。このアルコール系有機溶剤の添加量は、塗布液全量に対し20重量%までの範囲で選ぶのがよい。さらに本発明の上記レジスト上層膜形成材料には、本発明の目的が損なわれない範囲で、塗布膜特性を向上させるための各種添加剤を所望に応じ添加することができる。

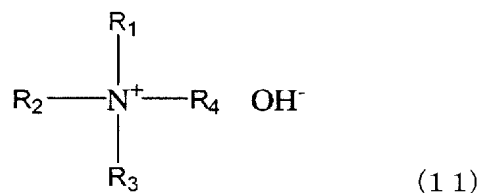
40

【0063】

本発明のレジスト上層膜形成材料においては、上記成分の他に、必要に応じて下記一般式(11)で表される界面活性剤、および/または(12)で表される陰イオン性界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種を含有させてもよい。

【0064】

【化 7】



【0065】

一般式(11)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は少なくとも1つが炭素数5～18のアルキル基であり、残りがメチル基および/またはエチル基である。

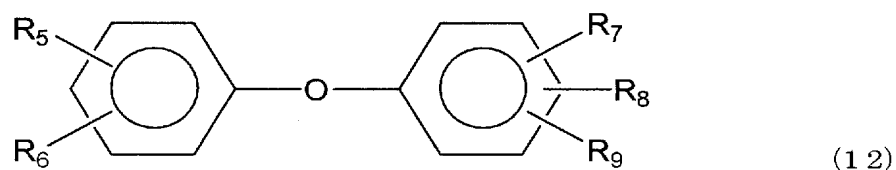
10

【0066】

上記一般式(11)で表される界面活性剤の具体例としては、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、トリデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ペンタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘプタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。中でも、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドが好ましく用いられる。

【0067】

【化 8】



20

【0068】

一般式(12)中、 R_5 、 R_6 は、少なくとも1つが炭素数5～18のアルキル基またはアルコキシ基で、残りが水素原子、炭素数5～18のアルキル基またはアルコキシ基であり； R_7 、 R_8 および R_9 は少なくとも1つがスルホン酸アンモニウム基またはスルホン酸置換アンモニウム基で、残りが水素原子、スルホン酸アンモニウム基またはスルホン酸置換アンモニウム基である。

30

【0069】

この一般式(12)における R_7 、 R_8 および R_9 は、その中の少なくとも1つがスルホン酸アンモニウム基またはスルホン酸置換アンモニウム基であるが、該スルホン酸置換アンモニウム基はモノ置換、ジ置換、トリ置換およびテトラ置換アンモニウム基のいずれであつてもよく、置換基としては、例えば $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-C_2H_4OH$ 等が挙げられる。また、多置換アンモニウム基の場合は、置換基は同じものでもよくまた異なるものであつてもよい。

【0070】

ここで、上記一般式(12)において、 R_5 が炭素原子数5～18のアルキル基またはアルコキシ基であり； R_6 が水素原子または炭素原子数5～18のアルキル基またはアルコキシ基であり； R_7 が一般式 $-SO_3NZ_4$ (式中、Zはそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～2のアルキル基または炭素原子数1～2のヒドロキシアルキル基である)で表されるN-置換または非置換のスルホン酸アンモニウム基であり； R_8 および R_9 がそれぞれ水素原子または一般式 $-SO_3NZ_4$ (ここで、Zは上記で定義したとおり)で表されるN-置換または非置換のスルホン酸アンモニウム基である場合が好適である。

40

【0071】

上記一般式(12)で表される陰イオン界面活性剤の具体例としては、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸アンモニウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸テトラメチルアンモニウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸トリメチルエタノールアンモ

50

ニウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸トリエチルアンモニウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸アンモニウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ジエタノールアンモニウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸テトラメチルアンモニウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお上記化合物におけるアルキル基は炭素数が5～18のものであり、また炭素数5～18のアルコキシ基と置き換えられてもよい。前記一般式(12)で表される陰イオン性界面活性剤の中でも、 R_5 が $C_5 \sim C_{18}$ のアルキル基であり、 R_6 が水素原子であり、 R_7 と R_8 がそれぞれ $-SO_3NH_4$ であり、 R_9 が水素原子であるアンモニウムアルキルジフェニルエーテルジスルフォネートが好ましい。これら陰イオン界面活性剤は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせて用いてもよい。

10

【0072】

このように上記選択的可溶性樹脂成分と上記一般式(1)～(4)で表される炭化フッ素化合物の中から選ばれる少なくとも1種を含み、ここにさらに上記一般式(11)で表される界面活性剤、および／または(12)で表される陰イオン界面活性剤を添加してレジスト上層膜形成材料とすることにより、より効果的にレジスト上層膜の塗膜均一性を図って塗布むらをなくすことができ、マスクパターンどおりのレジストパターンを得ることができる。

【0073】

上記一般式(11)で表される界面活性剤、および／または(12)で表される陰イオン界面活性剤の添加量は、選択的可溶性樹脂成分と上記一般式(1)～(4)で表されるフッ素系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種を溶解した反射防止膜形成材料に対してそれぞれ100～10000ppm、好ましくは500～5000ppmの範囲である。

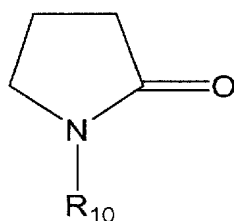
20

【0074】

さらに、下記一般式(13)で表されるN-アルキル-2-ピロリドンを使用してもよい。これにより一段と塗布性に優れ、基板端部まで均一な塗膜が少ない塗布量で得られるため好ましい。

【0075】

【化9】



(13)

30

【0076】

一般式(13)中、 R_{10} は炭素数6～20のアルキル基を表す。

【0077】

上記一般式(13)で表される化合物の具体例としては、N-ヘキシル-2-ピロリドン、N-ヘプチル-2-ピロリドン、N-オクチル-2-ピロリドン、N-ノニル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-ウンデシル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドン、N-トリデシル-2-ピロリドン、N-テトラデシル-2-ピロリドン、N-ペンタデシル-2-ピロリドン、N-ヘキサデシル-2-ピロリドン、N-ヘプタデシル-2-ピロリドン、N-オクタデシル-2-ピロリドン等が挙げられる。これらの中でN-オクチル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドンが、それぞれ「SURFADONE LP100(製品名)」、「SURFADONE LP300(製品名)」としてアイエスピー・ジャパン(株)より市販されており、容易に入手することができるため好ましい。

40

【0078】

50

これら化合物の添加量は、選択的可溶性樹脂成分と上記一般式(1)～(4)で表される炭化フッ素化合物の中から選ばれる少なくとも1種を溶解した塗布液に対して50～10000ppm、好ましくは100～5000ppmの範囲である。

【0079】

本発明のレジスト上層膜が設けられるレジスト膜としては、特に限定されるものではなく、通常使用されているものの中から任意に選ぶことができる。ポジ型、ネガ型のいずれのものも任意に使用することができるが、特に、感光性物質と被膜形成物質とからなり、かつアルカリ水溶液により現像できるものが好適に用いられる。

【0080】

このようなポジ型レジストの一例としては、露光により発生した酸の触媒作用によりアルカリ溶解性が增大する化学増幅型レジストが挙げられる。

【0081】

また、ネガ型ホトレジストについては特に限定されず、従来ネガ型ホトレジストとして公知のものは使用することができるが、微細パターン形成用のネガ型レジストとして用いられる架橋剤、酸発生剤およびベースポリマーの3成分を含有してなる化学増幅型のネガ型レジストが特に好ましい。

【0082】

次に、本発明のレジスト上層膜が反射防止膜である場合の作製およびレジストパターンの形成方法の一例を示す。まず、シリコンウェーハ等の基板上にホトレジスト膜を形成した後、本発明のレジスト上層膜形成材料をスピナー法によりホトレジスト膜上に塗布し、次いで加熱処理し、ホトレジスト膜上に反射防止膜を形成させる。なお、加熱処理は必ずしも必要でなく、塗布のみで均一性に優れた良好な塗膜が得られる場合は加熱しなくてよい。

【0083】

次いで、紫外線、遠紫外線(エキシマレーザーを含む)等の活性光線を、露光装置を用いて反射防止膜を介してホトレジスト膜に選択的に照射した後、必要に応じて加熱処理を行ない、次いで現像処理し、シリコンウェーハ上にレジストパターンを形成する。

【0084】

なお、本発明の反射防止膜は、活性光線の干渉作用を効果的に低減させるための最適膜厚を有し、この最適膜厚は $\lambda/4n$ (ここで、 λ は使用する活性光線の波長、 n は反射防止膜の屈折率を示す)の奇数倍である。例えば屈折率1.41の反射防止膜であれば、紫外線(g線)に対しては77nmの奇数倍、紫外線(i線)に対しては65nmの奇数倍、また遠紫外線(エキシマレーザー)に対しては44nmの奇数倍がそれぞれ活性光線に対する最適膜厚であり、それぞれの最適膜厚の ± 5 nmの範囲であるのが好ましい。

【0085】

また、この反射防止膜を化学増幅型のネガ型またはポジ型レジスト上に形成した場合、反射防止効果に加えて、レジストパターン形状の改善効果も有するため好ましい。通常、化学増幅型レジストは半導体製造ラインの大気中に存在するN-メチル-2-ピロリドン、アンモニア、ピリジン、トリエチルアミン等の有機アルカリ蒸気的作用を受け、レジスト膜表面で酸不足となるため、ネガ型レジストの場合、レジストパターンのトップが丸みを帯びる傾向があり、またポジ型レジストの場合、レジストパターンが底状につながってしまうことがある。レジストパターンの形状改善効果とは、このような現象をなくし矩形のパターン形状が得られるものである。このように本発明の反射防止膜は、化学増幅型のレジストの保護膜材料としても好適に使用することができるものである。また、本発明の反射防止膜は、フッ素系界面活性剤として $C_8F_{17}SO_3H$ (PFOS)を用いたときと同等に膜安定性も良好である。

【0086】

この反射防止膜は、ホトレジスト膜の現像処理と同時に除去してもよいが、完全に除去させるためには、現像処理前に反射防止膜を除去しても良い。この剥離処理は、例えばスピナーによりシリコンウェーハを回転させながら、反射防止膜を溶解除去する溶剤を塗

10

20

30

40

50

布して反射防止膜のみを完全に除去すること等によって行うことができる。反射防止膜を除去する溶剤としては界面活性剤を配合した水溶液を使用することができる。

【0087】

次に、本発明のレジスト上層膜が液浸露光用レジスト保護膜である場合の作製およびレジストパターンの形成方法の一例を示す。まず、シリコンウエーハ等の基板にホトレジスト膜を形成した後、本発明のレジスト上層膜形成材料をスピンナー法によりホトレジスト膜上に塗布し、次いで加熱処理し、ホトレジスト膜上に液浸露光用の保護膜を形成させる。なお、加熱処理は必ずしも必要でなく、塗布のみで均一性に優れた良好な塗膜が得られる場合は加熱しなくてよい。

【0088】

このようにして保護膜により覆われたレジスト膜が形成された基板を、屈折率液体（空気の屈折率よりも大きくかつレジスト膜の屈折率よりも小さい屈折率を有する液体：本発明に特化するケースでは純水、脱イオン水、あるいはフッ素系溶剤）中に、浸漬する。

【0089】

この浸漬状態の基板のレジスト膜に対して、所望のマスクパターンを介して選択的に露光を行う。したがって、このとき、露光光は、屈折率液体と保護膜とを通過してレジスト膜に到達することになる。

【0090】

このとき、レジスト膜は保護膜によって、純水などの屈折率液体から完全に遮断されており、屈折率液体の侵襲を受けて膨潤等の変質を被ることも、逆に屈折率液体（純水、脱イオン水、もしくはフッ素系溶剤など）中に成分を溶出させて屈折率液体の屈折率等の光学的特性を変質させることもない。

【0091】

この場合の露光に用いる波長は、特に限定されず、A r Fエキシマレーザー、K r Fエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、E U V（極紫外線）、V U V（真空紫外線）、電子線、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。それは、主に、レジスト膜の特性によって決定される。

【0092】

上記のように、本発明のレジストパターン形成方法においては、露光時に、レジスト膜上に、保護膜を介して、空気の屈折率よりも大きくかつ使用されるレジスト膜の屈折率よりも小さい屈折率を有する液体（屈折率液体）を介在させる。このような屈折率液体としては、例えば、水（純水、脱イオン水）、またはフッ素系不活性液体等が挙げられる。該フッ素系不活性液体の具体例としては、C₃H C l₂ F₅、C₄ F₉ O C H₃、C₄ F₉ O C₂ H₅、C₅ H₃ F₇等のフッ素系化合物を主成分とする液体が挙げられる。これらのうち、コスト、安全性、環境問題及び汎用性の観点からは、水（純水もしくは脱イオン水）を用いることが好ましいが、157nmの波長の露光光を用いた場合は、露光光の吸収が少ないという観点から、フッ素系溶剤を用いることが好ましい。

【0093】

また、使用する屈折率液体の屈折率としては、「空気の屈折率よりも大きくかつ使用されるレジスト組成物の屈折率よりも小さい」範囲内であれば、特に制限されない。

【0094】

前記液浸状態での露光工程が完了したら、基板を屈折率液体から取り出し、基板から液体を除去する。

【0095】

次いで、露光したレジスト膜上に保護膜を付けたまま、該レジスト膜に対してP E B（露光後加熱）を行い、続いて、アルカリ性水溶液からなるアルカリ現像液を用いて現像処理する。この現像処理に使用される現像液はアルカリ性であるので、まず、保護膜が溶かし流され、引き続いて、レジスト膜の可溶部分が溶かし流される。なお、現像処理に続いてポストバークを行っても良い。そして、好ましくは純水を用いてリンスを行う。この水リンスは、例えば、基板を回転させながら基板表面に水を滴下または噴霧して、基板上の

10

20

30

40

50

現像液および該現像液によって溶解した保護膜成分とレジスト組成物を洗い流す。そして、乾燥を行うことにより、レジスト膜がマスクパターンに応じた形状にパターンニングされた、レジストパターンが得られる。このように本発明では、単回の現像工程により保護膜の除去とレジスト膜の現像とが同時に実現される。

【0096】

このようにしてレジストパターンを形成することにより、微細な線幅のレジストパターン、特にピッチが小さいラインアンドスペースパターンを良好な解像度により製造することができる。なお、ここで、ラインアンドスペースパターンにおけるピッチとは、パターンの線幅方向における、レジストパターン幅とスペース幅の合計の距離をいう。

【実施例】

【0097】

以下、実施例に基づき、本発明についてさらに詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。以下の実施例1～4、5、7と、比較例1、2は、本発明のレジスト上層膜形成材料を反射防止膜形成に適用した実施例とその比較例であり、実施例6、8と、比較例3は、本発明のレジスト上層膜形成材料を液浸露光用レジスト保護膜形成に適用した実施例とその比較例である。

【0098】

（実施例1）

化学増幅型ポジ型ホトレジストであるTDUR-P015（東京応化工業（株）製）を、シリコンウェーハ上にスピナー法により塗布し、これをホットプレート上で90℃、90秒間乾燥し、膜厚が725nm（Nf：1.56 at 633nm）のホトレジスト膜が形成されたシリコンウェーハを得た。

【0099】

一方、上記化学式（3）で表されるフッ素系界面活性剤（三菱マテリアル（株）製、製品名：EF-N331）の10重量%水溶液125gとモノエタノールアミンの10重量%水溶液11.9gを混合した。この混合溶液に、水溶性膜形成成分である、ポリビニルピロリドンK-60（ISP-Japan製、製品名）の6.38重量%水溶液78.4gを添加して反射防止膜形成材料を調製した。なお、この反射防止膜形成材料のpHは、2.77であった。

【0100】

次いで、上記シリコンウェーハ上に形成されたホトレジスト膜の上に、反射防止膜形成材料を塗布し、60℃、60秒間乾燥し、膜厚約42nmの反射防止膜を形成した。その後、マスクパターンを介して、縮小投影露光装置NSR-EX8（ニコン（株）製）によりKrFエキシマレーザー（波長248nm）を用いて、パターン光を照射した後、ホットプレート上で110℃、90秒間のベーク処理を行い、2.38重量%のNMD-3（東京応化工業（株）製）水溶液にて、23℃で60秒間パドル現像した後、純水にて30秒間洗浄してホトレジストパターンを形成した。

【0101】

シリコンウェーハ上に形成された0.25μmのラインパターンを走査電子顕微鏡（SEM）観察した結果、良好な矩形形状が得られた。また、パターン寸法精度は低下していなかった。

【0102】

（実施例2）

化学増幅型ポジ型ホトレジストであるTDUR-P015（東京応化工業（株）製）を、シリコンウェーハ上にスピナー法により塗布し、これをホットプレート上で90℃、90秒間乾燥し、膜厚が725nm（Nf：1.56 at 633nm）のホトレジスト膜が形成されたシリコンウェーハを得た。

【0103】

一方、上記化学式（3）で表されるフッ素系界面活性剤（三菱マテリアル（株）製、製品名：EF-N331）の10重量%水溶液125gとモノエタノールアミンの10重量

10

20

30

40

50

%水溶液 11.5 g を混合した。この混合溶液に水を加え、全量を 396.6 g とした。次いで、この混合溶液に界面活性剤である ROB-05001 (日本乳化剤 (株) 製、製品名) の 1.0 重量%水溶液を 25 g 加えた。さらに、この混合溶液に、水溶性膜形成成分である、ポリビニルピロリドン K-60 (ISP-Japan 製、製品名) の 6.38 重量%水溶液 78.4 g を添加して反射防止膜形成材料を調製した。なお、この反射防止膜形成材料の pH は、2.78 であった。

【0104】

次いで、上記シリコンウェーハ上に形成されたホトレジスト膜の上に、反射防止膜形成材料を塗布し、60℃、60秒間乾燥し、膜厚約 42 nm の反射防止膜を形成した。その後、マスクパターンを介して、縮小投影露光装置 NSR-EX8 (ニコン (株) 製) により KrF エキシマレーザー (波長 248 nm) を用いて、パターン光を照射した後、ホットプレート上で 110℃、90秒間のベーク処理を行い、2.38 重量%の NMD-3 (東京応化工業 (株) 製) 水溶液にて、23℃で 60秒間パドル現像した後、純水にて 30秒間洗浄してホトレジストパターンを形成した。

10

【0105】

シリコンウェーハ上に形成された 0.25 μ m のラインパターンを走査電子顕微鏡 (SEM) 観察した結果、良好な矩形形状が得られた。また、パターン寸法精度は低下していなかった。

【0106】

(実施例 3)

化学増幅型ポジ型ホトレジストである TDUR-P015 (東京応化工業 (株) 製) を、シリコンウェーハ上にスピンナー法により塗布し、これをホットプレート上で 90℃、90秒間乾燥し、膜厚が 725 nm (Nf: 1.56 at 633 nm) のホトレジスト膜が形成されたシリコンウェーハを得た。

20

【0107】

一方、上記化学式 (3) で表されるフッ素系界面活性剤 (三菱マテリアル (株) 製、製品名: EF-N331) の 10 重量%水溶液 125 g とモノエタノールアミンの 10 重量%水溶液 11.8 g を混合した。この混合溶液に水を加え、全量を 450 g とした。この混合溶液に水溶性膜形成成分である、ポリビニルピロリドンとアクリル酸のコポリマー (重量比 9:1、10 重量%で約 50 c.p.) を 50 g 加えた。さらに、界面活性剤である LP-100 (ISP-Japan 製、製品名) を 0.25 g 添加して反射防止膜形成材料を調製した。なお、この反射防止膜形成材料の pH は、2.77 であった。

30

【0108】

次いで、上記シリコンウェーハ上に形成されたホトレジスト膜の上に、反射防止膜形成材料を塗布し、60℃、60秒間乾燥し、膜厚約 42 nm の反射防止膜を形成した。その後、マスクパターンを介して、縮小投影露光装置 NSR-EX8 (ニコン (株) 製) により KrF エキシマレーザー (波長 248 nm) を用いて、パターン光を照射した後、ホットプレート上で 110℃、90秒間のベーク処理を行い、2.38 重量%の NMD-3 (東京応化工業 (株) 製) 水溶液にて、23℃で 60秒間パドル現像した後、純水にて 30秒間洗浄してホトレジストパターンを形成した。

40

【0109】

シリコンウェーハ上に形成された 0.25 μ m のラインパターンを走査電子顕微鏡 (SEM) 観察した結果、良好な矩形形状が得られた。また、パターン寸法精度は低下していなかった。

【0110】

(実施例 4)

化学増幅型ポジ型ホトレジストである TDUR-P015 (東京応化工業 (株) 製) を、シリコンウェーハ上にスピンナー法により塗布し、これをホットプレート上で 90℃、90秒間乾燥し、膜厚が 725 nm (Nf: 1.56 at 633 nm) のホトレジスト膜が形成されたシリコンウェーハを得た。

50

【 0 1 1 1 】

一方、上記化学式 (3) で表されるフッ素系界面活性剤 (三菱マテリアル (株) 製、製品名: E F - N 3 3 1) の 1 0 重量%水溶液 1 0 0 g とモノエタノールアミンの 1 0 重量%水溶液 8 . 9 g を混合した。この混合溶液に水を加え、全量を 4 2 5 g とした。この混合溶液に水溶性膜形成成分である、アクリルアミドと下記化学式 (1 4) に表すダイアセトンアクリルアミドのコポリマー (モル比 1 . 6 7 : 1、1 0 重量%で約 1 5 0 c p) を 5 0 g 加えた。さらに、界面活性剤である R O B - 0 5 0 0 1 (日本乳化剤 (株) 製、製品名) の 1 %水溶液を 2 5 g 添加して反射防止膜形成材料を調製した。なお、この反射防止膜形成材料の p H は、2 . 7 7 であった。

【 0 1 1 2 】

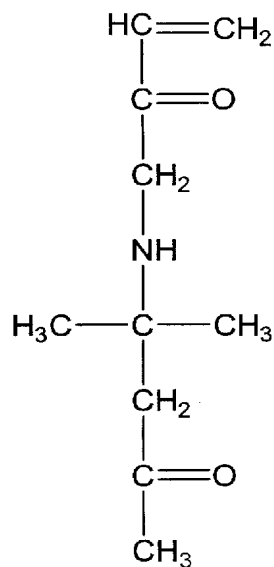
次いで、上記シリコンウェーハ上に形成されたホトレジスト膜の上に、反射防止膜形成材料を塗布し、6 0 °C、6 0 秒間乾燥し、膜厚約 4 2 n m の反射防止膜を形成した。その後、マスクパターンを介して、縮小投影露光装置 N S R - E X 8 (ニコン (株) 製) により K r F エキシマレーザー (波長 2 4 8 n m) を用いて、パターン光を照射した後、ホットプレート上で 1 1 0 °C、9 0 秒間のベーク処理を行い、2 . 3 8 重量%の N M D - 3 (東京応化工業 (株) 製) 水溶液にて、2 3 °C で 6 0 秒間パドル現像した後、純水にて 3 0 秒間洗浄してホトレジストパターンを形成した。

【 0 1 1 3 】

シリコンウェーハ上に形成された 0 . 2 5 μ m のラインパターンを走査電子顕微鏡 (S E M) 観察した結果、良好な矩形形状が得られた。また、パターン寸法精度は低下していなかった。

【 0 1 1 4 】

【 化 1 0 】



(14)

【 0 1 1 5 】

(比較例 1)

化学増幅型ポジ型ホトレジストである T D U R - P 0 1 5 (東京応化工業 (株) 製) を、シリコンウェーハ上にスピンナー法により塗布し、これをホットプレート上で 9 0 °C、9 0 秒間乾燥し、膜厚が 6 9 5 n m (N f : 1 . 5 6 a t 6 3 3 n m) のホトレジスト膜が形成されたシリコンウェーハを得た。

【 0 1 1 6 】

反射防止膜を形成することなく、マスクパターンを介して、縮小投影露光装置 N S R - E X 8 (ニコン (株) 製) により K r F エキシマレーザー (波長 2 4 8 n m) を用いて、パターン光を照射した後、ホットプレート上で 1 1 0 °C、9 0 秒間のベーク処理を行い、2 . 3 8 重量%の N M D - 3 (東京応化工業 (株) 製) 水溶液にて、2 3 °C で 6 0 秒間パ

10

20

30

40

50

ドル現像した後、純水にて30秒間洗浄してホトレジストパターンを形成した。

【0117】

シリコンウェーハ上に形成された0.25 μ mのラインパターンを走査電子顕微鏡（SEM）観察した結果、良好な矩形形状は得られたものの、パターン寸法精度の低下が認められた。

【0118】

（実施例5）

化学増幅型ポジ型ホトレジストである**TARF-8a-5**（東京応化工業（株）製）を、シリコンウェーハ上にスピンナー法により塗布し、これをホットプレート上で115℃、90秒間乾燥し、膜厚が220nmのホトレジスト膜が形成されたシリコンウェーハを得た。

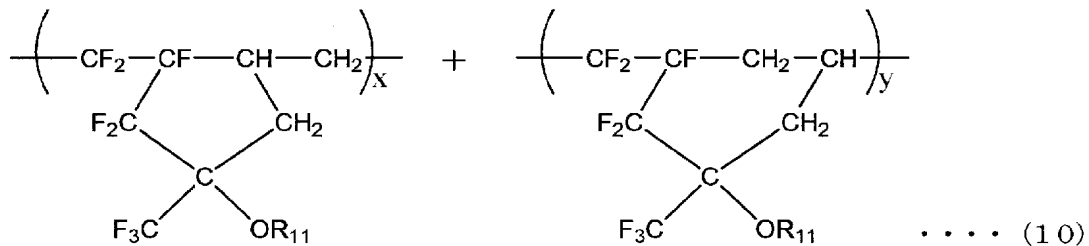
10

【0119】

一方、下記一般式（10）に示した環状フッ素アルコールの構成単位からなる共重合体（分子量13800であり、R⁵は全て水素原子であり、x:y=50:50（モル%）である）の100質量%に対して、10質量%のC₁₀F₂₁COOHを、イソブタノールに溶解し、全体の固形分濃度を2.6質量%として上層膜形成用材料を調製した。

【0120】

【化11】



20

【0121】

次いで、上記シリコンウェーハ上に形成されたホトレジスト膜の上に、前記上層膜形成用材料を塗布し、膜厚約30nmの上層膜を形成した。その後、マスクパターンを介して、縮小投影露光装置Nikon S-302A（ニコン（株）製）によりArFエキシマレーザー（波長193nm）を用いて、パターン光を照射した後、ホットプレート上で125℃、90秒間のベーク処理を行い、2.38重量%のNMD-3（東京応化工業（株）製）水溶液にて、23℃で60秒間パドル現像した後、純水にて30秒間洗浄してホトレジストパターンを形成した。

30

【0122】

シリコンウェーハ上に形成された180nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査電子顕微鏡（SEM）観察した結果、良好な矩形形状が得られた。

【0123】

また、レジスト膜厚を180~270nmの間で7種（175、190、205、220、235、250、270nm）選択し、それぞれの膜厚からなるレジスト膜をそれぞれシリコンウェーハ上に前述と同様の操作にて設け、それぞれのシリコンウェーハに対して220nm膜厚で180nmラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量にて露光処理を行い、続く操作も前述と同様の操作にてレジストパターンを形成した。

40

【0124】

これをSEMにて観察しレジスト膜厚とパターン寸法の間をそれぞれプロットした。この結果から得られたレジスト膜厚変動によるパターン寸法の変動幅は0.021 μ mであった。

【0125】

（比較例2）

上記実施例6において、レジスト上層膜を設けなかった以外は同様の操作にて180nmラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査電子顕微鏡（SEM）観

50

察した結果、矩形形状のパターンが得られていたものの、レジスト膜厚変動によるパターン寸法の変動幅は $0.051\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0126】

(実施例6)

まず、反射防止膜組成物である「ARC29」(商品名、Brewer社製)を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で 205°C 、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 77 nm の反射防止膜を形成した。

【0127】

この反射防止膜上に、化学増幅型ポジ型ホトレジストであるTARF-P6111(東京応化工業(株)製)をスピナー法により塗布し、これをホットプレート上で 130°C 、90秒間加熱乾燥し、膜厚 225 nm のレジスト膜を形成した。

【0128】

このレジスト膜上に、前出の一般式(10)に示した環状フッ素アルコールの構成単位からなる共重合体(分子量 13800 であり、 R^5 は全て水素原子であり、 $x:y=50:50$ (モル%)である)の 100 質量%に対して、 10 質量%の $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{COOH}$ を、イソブタノールに溶解し、全体の固形分濃度を 2.6 質量%とした上層膜形成用材料を塗布し、 90°C にて60秒間加熱し、膜厚 70 nm の保護膜を形成した。

【0129】

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302(ニコン社製、NA(開口数) $=0.60$ 、 $\sigma=0.75$)により、ArFエキシマレーザー(波長 193 nm)を用いて、パターン光を照射(露光)した。そして、液浸露光処理として、該露光後のレジスト膜を設けたシリコンウェーハを回転させながら、レジスト膜上に 23°C にて純水を2分間滴下し続けた。この部分の工程は、実際の製造プロセスでは、完全浸漬状態にて露光する工程であるが、先の液浸露光法に対する分析に基づいて、光学系における露光自体は完全に行われることは理論的にも保証されるので、先にレジスト膜を露光しておき、浸漬液のレジスト膜への影響のみを評価できるように、露光後に屈折率液体(浸漬液)である純水をレジスト膜に負荷させるという簡略的な構成としている。

【0130】

前記純水の滴下工程の後、 130°C 、90秒間の条件でPEB処理した後、保護膜を残したまま、 23°C にてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては、 2.38 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。この現像工程により保護膜が完全に除去され、レジスト膜の現像も良好に実現できた。

【0131】

このようにして得た 260 nm のラインアンドスペースが $1:1$ となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡(SEM)により観察したところ、このパターンプロファイルは良好な矩形形状であった。

【0132】

また、前記露光処理後、基板をアミン濃度が 2 ppb オーダーの雰囲気中に60分間放置した後、続く同様の工程を行った。この基板をSEMにて観察したところ、露光後の引き置きによる経時劣化は 0.53 nm/min であった。

【0133】

(比較例3)

ホトレジストの上層膜を形成せず、さらに露光後の純水滴下を行わなかった以外は、前記実施例6と同様の操作によりレジストパターンを形成した。このようにして得た 260 nm のラインアンドスペースが $1:1$ となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡(SEM)により観察したところ、このパターンプロファイルは良好な矩形形状であったものの、露光処理後、基板をアミン濃度が 2 ppb オーダーの雰囲気中に60分間放置した基板を同様にSEMにて観察したところ、露光後の引き置きによる経時劣化は 1.28 nm/min であった。

【0134】

10

20

30

40

50

(実施例 7)

化学増幅型ポジ型ホトレジストである **TARF-8a-5** (東京応化工業 (株) 製) を、シリコンウェーハ上にスピンナー法により塗布し、これをホットプレート上で 115°C 、90 秒間乾燥し、膜厚が 220 nm のホトレジスト膜が形成されたシリコンウェーハを得た。

【0135】

一方、前出の一般式 (10) に示した環状フッ素アルコールの構成単位からなる共重合体 (分子量 13800 であり、 R^5 は全て水素原子であり、 $x : y = 50 : 50$ (モル%) である) の 100 質量% に対して、 10 質量% の前記化学式 (8) で表される化合物をイソブタノールに溶解し、全体の固形分濃度を 2.6 質量% として上層膜形成用材料を調製した。

10

【0136】

次いで、上記シリコンウェーハ上に形成されたホトレジスト膜の上に、前記上層膜形成用材料を塗布し、膜厚約 30 nm の上層膜を形成した。その後、マスクパターンを介して、縮小投影露光装置 **Nikon S-302A** (ニコン (株) 製) により **ArF** エキシマレーザー (波長 193 nm) を用いて、パターン光を照射した後、ホットプレート上で 125°C 、90 秒間のベーク処理を行い、 2.38 重量% の **NMD-3** (東京応化工業 (株) 製) 水溶液にて、 23°C で 60 秒間パドル現像した後、純水にて 30 秒間洗浄してホトレジストパターンを形成した。

【0137】

シリコンウェーハ上に形成された 180 nm のラインアンドスペースが $1 : 1$ となるレジストパターンを走査電子顕微鏡 (SEM) 観察した結果、良好な矩形形状が得られた。

20

【0138】

また、レジスト膜厚を $180 \sim 270\text{ nm}$ の間で 7 種 (175 、 190 、 205 、 220 、 235 、 250 、 270 nm) 選択し、それぞれの膜厚からなるレジスト膜をそれぞれシリコンウェーハ上に前述と同様の操作にて設け、それぞれのシリコンウェーハに対して 220 nm 膜厚で 180 nm ラインアンドスペースパターンが $1 : 1$ となる露光量にて露光処理を行い、続く操作も前述と同様の操作にてレジストパターンを形成した。

【0139】

これを SEM にて観察しレジスト膜厚とパターン寸法の関係をそれぞれプロットした。この結果から得られたレジスト膜厚変動によるパターン寸法の変動幅は $0.020\text{ }\mu\text{m}$ であった。

30

【0140】

(実施例 8)

まず、反射防止膜組成物である「**ARC 29**」(商品名、**Brewer** 社製) を、スピンナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で 205°C 、60 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 77 nm の反射防止膜を形成した。

【0141】

この反射防止膜上に、化学増幅型ポジ型ホトレジストである **TARF-P6111** (東京応化工業 (株) 製) をスピンナー法により塗布し、これをホットプレート上で 130°C 、90 秒間加熱乾燥し、膜厚 225 nm のレジスト膜を形成した。

40

【0142】

このレジスト膜上に、前出の一般式 (10) に示した環状フッ素アルコールの構成単位からなる共重合体 (分子量 13800 であり、 R^5 は全て水素原子であり、 $x : y = 50 : 50$ (モル%) である) の 100 質量% に対して、 10 質量% の前記化学式 (8) で表される化合物を、イソブタノールに溶解し、全体の固形分濃度を 2.6 質量% とした上層膜形成用材料を塗布し、 90°C にて 60 秒間加熱し、膜厚 70 nm の保護膜を形成した。

【0143】

次に、マスクパターンを介して、露光装置 **NSR-S302** (ニコン社製、 NA (開口数) $= 0.60$ 、 $\sigma = 0.75$) により、**ArF** エキシマレーザー (波長 193 nm) を用いて、パターン光を照射 (露光) した。そして、液浸露光処理として、該露光後のレジ

50

スト膜を設けたシリコンウェーハを回転させながら、レジスト膜上に23℃にて純水を2分間滴下し続けた。この部分の工程は、実際の製造プロセスでは、完全浸漬状態にて露光する工程であるが、先の液浸露光法に対する分析に基づいて、光学系における露光自体は完全に行われることは理論的にも保証されるので、先にレジスト膜を露光しておき、浸漬液のレジスト膜への影響のみを評価できるように、露光後に屈折率液体（浸漬液）である純水をレジスト膜に負荷させるという簡略的な構成としている。

【0144】

前記純水の滴下工程の後、130℃、90秒間の条件でPEB処理した後、保護膜を残したまま、23℃にてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。この現像工程により保護膜が完全に除去され、レジスト膜の現像も良好に実現できた。

10

【0145】

このようにして得た260nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）により観察したところ、このパターンプロファイルは良好な矩形形状であった。

【0146】

また、前記露光処理後、基板をアミン濃度が2ppbオーダーの雰囲気中に60分間放置した後、続く同様の工程を行った。この基板をSEMにて観察したところ、露光後の引き置きによる経時劣化は0.48nm/minであった。

【産業上の利用可能性】

20

【0147】

以上のように、本発明のレジスト上層膜形成材料は反射防止膜形成材料に適用した場合は、レジストパターンの寸法精度を低下させないため、微細なパターン形成に有用である。また、本発明のレジスト上層膜形成材料を液浸露光用レジスト保護膜形成材料に適用した場合は、慣用のどのようなレジスト組成物を用いてレジスト膜を構成しても、液浸露光工程においていかなる浸漬液を用いても、特に水やフッ素系媒体を用いた場合であっても、レジストパターンがT-トップ形状となるなどレジストパターンの表面の荒れがなく、感度が高く、レジストパターンプロファイル形状に優れ、かつ焦点深度幅や露光余裕度、引き置き経時安定性が良好である、精度の高いレジストパターンを得ることができる。従って、本発明の保護膜を用いると、液浸露光プロセスを用いたレジストパターンの形成を効果的に行うことができる。

30

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H O 1 L 21/30 5 7 5

F ターム (参考) 2H025 AB16 AC04 AC08 AD01 AD03 DA03 DA34

4J002 AB021 AB031 BE021 BG071 BG131 BJ001 EU206 EU236 EV286 EV316

GP03

5F046 PA07 PA11